



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departament d'Enyerieria Quimica

Departamento de Ingeniería Química

ESTUDIO DE LA HIDROQUIMICA DE LA INTRUSION MARINA.

DESARROLLO DE UN MODELO DE TRANSPORTE REACTIVO

NURIA BOLUDA BOTELLA

Introducción

Durante los últimos 30 años ha existido una clara separación entre el enfoque hidrodinámico y el enfoque geoquímico en la investigación de las aguas subterráneas. El enfoque hidrodinámico ha puesto el énfasis fundamentalmente en la caracterización geométrica de los procesos de flujo y dispersión, considerando para ello que tanto el soluto como el medio eran químicamente inertes. En el enfoque geoquímico, por el contrario, el énfasis se ha concentrado en las reacciones de interacción agua - roca, ignorando los efectos hidrodinámicos. En los últimos años se ha reconocido la necesidad de abordar el estudio de las aguas subterráneas de forma interdisciplinar formulándose modelos de transporte hidrogeoquímico que permitan conocer la evolución en el espacio y en el tiempo de un determinado contaminante en un acuífero.

En el caso de la intrusión marina la formulación de estos modelos no es sencilla, por lo que los estudios publicados en los últimos años sobre este tema no tratan de correlacionar datos de composición de agua, sino que más bien buscan explicaciones de datos analíticos mediante comparación cuali o cuantitativa con los resultados teóricos de modelos muy simplificados.

La complejidad de la formulación de modelos de transporte hidrogeoquímico aplicados a la intrusión marina radica en que hay un gran número de especies químicas y reacciones que han de ser tenidas en cuenta, las concentraciones de los iones son muy elevadas y además la consideración de equilibrio local en cada punto puede no siempre ser cierta a pesar de que la baja velocidad de flujo permita hacer tal suposición. En este sentido Gomis y col. (1996), formularon un modelo de transporte que resuelve simultáneamente ecuaciones de transporte multicomponente y relaciones de equilibrio entre iones, que permite conocer la evolución de la concentración de iones en el espacio y en el tiempo conforme se produce la intrusión marina.

Desarrollo de un modelo de transporte reactivo aplicado a la intrusión marina

El modelo se formula a partir de ecuaciones de conservación de materia que, para un medio homogéneo, unidimensional, de porosidad constante, flujo isoterma y suponiendo que los cambios de densidad con la composición y presión son pequeños, se puede escribir de la siguiente forma (Drever 1988):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_j}{\partial x} + R_j \quad j = 1 \dots J \quad (1)$$

que multiplicado por ε puede ser expresada como

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 \varepsilon C_j}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_j}{\partial x} + \varepsilon R_j \quad (2)$$

donde C_j es la concentración de las especies j (mol/L), D_j es el coeficiente de dispersión para la especie j , u es la velocidad intersticial del fluido, v es la velocidad superficial del fluido (Darcy), ε es la porosidad, R_j es el término de generación, x es la distancia y t el tiempo.

El término R_j debe contener una expresión matemática para todos los procesos que causan eliminación o aporte de especies j al agua. Para simplificar el planteamiento del modelo se puede eliminar el término R_j de la ecuación (2) tal y como proponen Bryant y col. (1986) en su modelo, en el que se aplica a los elementos del sistema en lugar de aplicarlos a especies químicas.

Con las condiciones mencionadas anteriormente, el transporte de especies a través del medio se describe por un conjunto de ecuaciones en derivadas parciales correspondientes a la conservación de materia (Bryant y col., 1986).

$$\frac{\partial \left(\varepsilon C_i^T \right)}{\partial t} = -v \frac{\partial \left(\sum_{ij} h_{ij} C_j \right)}{\partial x} + \frac{\partial^2 \left(\varepsilon \sum_{ij} D_j h_{ij} C_j \right)}{\partial x^2} \quad i = 1 \dots I \quad (3)$$

donde I es el número de elementos químicos del sistema, $C_i^T(x,t)$ es la concentración total del elemento i (mol/L) ($i = 1...I$), $C_j(x,t)$ la concentración de la especie j ($j = 1...J$) en la fase que fluye, h_{ij} el coeficiente estequiométrico del elemento i en la especie j y D_j el coeficiente de dispersión de la especie j.

La contribución de las fases estacionarias a la fase fluida está incluida en la concentración total C_i^T :

$$C_i^T = \sum_{j=1}^J h_{ij} C_j + \sum_{k=1}^K g_{ik} \hat{C}_k + \sum_{m=1}^M f_{im} \bar{C}_m \quad i = 1...I \quad (4)$$

donde

$\hat{C}_k(x,t)$ es la concentración de mineral k ($k=1...K$), $\bar{C}_m(x,t)$ la concentración de especie enlazada m ($m=1...M$) y g_{ik} y f_{im} los coeficientes estequiométricos del elemento i en el mineral k y de la especie enlazada m.

Como es usual se pueden introducir variables sin dimensiones y suponer que los coeficientes de dispersión D_j son iguales para todas las especies j :

$$x_D = \frac{x}{L} \quad t_D = \frac{v t}{\varepsilon L} \quad N_{pe} = \frac{v L}{\varepsilon D} \quad (5)$$

dando lugar a la expresión :

$$\frac{\partial C_i^T}{\partial t_D} + \frac{\partial \left(\sum_{j=1}^J h_{ij} C_j \right)}{\partial x_D} - \left(N_{pe} \right)^{-1} \frac{\partial^2 \left(\sum_{j=1}^J h_{ij} C_j \right)}{\partial x_D^2} = 0 \quad i = 1...I \quad (6)$$

siendo L la longitud de la zona donde se está produciendo la intrusión y N_{pe} el número adimensional de Péclet.

Las condiciones de contorno deben ser proporcionadas para determinar la solución particular del conjunto de ecuaciones diferenciales (6). Por tanto, es necesario disponer de relaciones entre la composición de especies fluidas C_j , minerales \hat{C}_k , especies adsorbidas \bar{C}_m

y la concentración del elemento C_i^T . El modelo va a suponer que el equilibrio para intercambio iónico y precipitación - disolución se alcanza en cada punto del medio. La baja velocidad de flujo del agua salina permite que muchas reacciones entre el fluido y la fase estacionaria se aproximen al equilibrio y, además, la mayor parte de las reacciones en fase fluida son bastante rápidas para justificar esta suposición. Las relaciones de equilibrio obtenidas con esta suposición junto con los balances de materia y de carga permiten el cálculo de la función

$$(C_j, \hat{C}_k, \bar{C}_m) = f(C_i^T) \quad (7)$$

En la aplicación del modelo se han considerado los siguientes elementos y especies químicas:

- 7 elementos (I=7): Na, K, Ca, Mg, Cl, S y C.
- 20 especies disueltas (J=20): los iones libres: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} y H_2CO_3 y los pares iónicos: $NaSO_4^-$, KSO_4^- , $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $NaHCO_3^0$, $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $NaCO_3^-$, $CaCO_3^0$ y $MgCO_3^0$. La influencia de los pares iónicos y del factor de actividad debe ser tomada en cuenta debido a las altas concentraciones de sales en el agua de mar (Garrels y Thompson, 1962).
- 4 especies retenidas por intercambio iónico (M=4): Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .
- 2 minerales (K=2): Para simplificar la resolución del modelo han sido considerados los dos minerales que normalmente tienen influencia durante la intrusión de agua marina: calcita y yeso.

Dichos elementos y especies darían lugar a 7 ecuaciones diferenciales del tipo señalado en la ecuación (6).

Para la determinación de la solución particular, el conjunto de ecuaciones diferenciales debe complementarse con unas condiciones de contorno y conocerse un conjunto de relaciones de equilibrio entre la fase sólida y la fase fluida.

- Condiciones de contorno :

- Inicialmente existe un agua dulce de composición en equilibrio con el medio poroso constituyente del acuífero. Es decir, conocemos las siete concentraciones:

$$C_i^T(x_D, 0) \quad (8)$$

- La concentración de agua de mar que está entrando dentro del acuífero es constante y conocida durante todo el intervalo de tiempo:

$$C_i^T(0, t_D) \quad (9)$$

- Relaciones de equilibrio: para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales es necesario tener un conjunto de ecuaciones que permitan obtener la función $(C_j, \hat{C}_k, \bar{C}_m) = f(C_i^T)$: las concentraciones de las diferentes especies a partir de la concentración de elementos. Disponemos de la concentración de 7 elementos y tenemos además 26 incógnitas: la concentración de las 20 especies disueltas, 4 especies implicadas en el intercambio iónico y 2 minerales. Por tanto necesitamos 26 ecuaciones que los relacionen.

Las 26 ecuaciones son:

- 7 ecuaciones que corresponden al balance global de materia para cada elemento.

Por ejemplo, la correspondiente al calcio será:

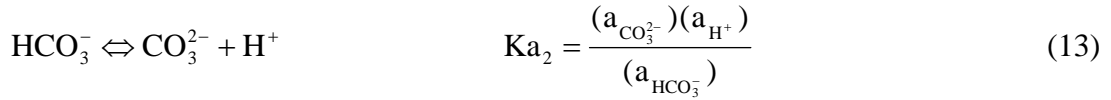
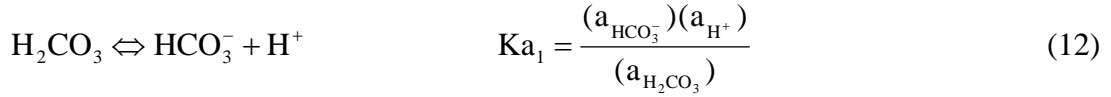
$$C_{Ca}^T = [Ca_s] + [Ca_a] + [Ca_c] + [Ca_y] \quad (10)$$

Si aplicamos el balance de materia al elemento carbono (C) se obtiene:

$$C_C^T = [C_s] + [C_c] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [Calcita] \quad (11)$$

por tanto el modelo supone que el sistema es cerrado al intercambio de CO_2 atmosférico y sólo puede ser aplicado a acuíferos confinados.

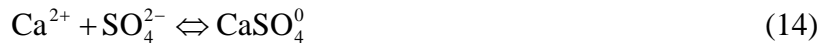
- 2 ecuaciones que corresponden a los equilibrios ácido - base de los pares H_2CO_3/HCO_3^- y HCO_3^-/CO_3^{2-} .



siendo a_j el coeficiente de actividad de la especie j .

- 10 ecuaciones que corresponden a los equilibrios de estabilidad de los 10 pares iónicos considerados.

Para soluciones muy concentradas en sales tiene lugar en mayor proporción que en diluidas la formación de pares iónicos por asociación de iones (Drever (1988)), por ejemplo, el par iónico CaSO_4^0 se forma a partir de calcio y sulfato:



con una constante de equilibrio

$$K_f = \frac{(a_{\text{CaSO}_4^0})}{(a_{\text{Ca}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}})} \quad (15)$$

La formación de estos pares iónicos tiene dos efectos en la relación actividad - concentración: la concentración de calcio y sulfato libre decrece por la formación del par iónico y, además, la fuerza iónica de la solución disminuye porque los iones se convierten en especies no cargadas en su mayoría. En soluciones de agua de mar tiene lugar la formación de distintos pares iónicos. En el modelo propuesto se ha considerado aquellos con concentraciones apreciables respecto a los iones mayoritarios (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- ...). El cálculo de las concentraciones de los pares iónicos formados puede obtenerse a partir de sus constantes de formación pero no es sencillo porque, como en todas las relaciones de equilibrio anteriores, éstas dependen de la actividad de las especies que son el producto de la concentración por el factor de actividad de cada una de ellas, siendo este último a su vez función de la concentración.

- 1 ecuación que corresponde a la neutralidad eléctrica de la fase líquida.

$$\sum_j^J z_j C_j = 0 \quad (16)$$

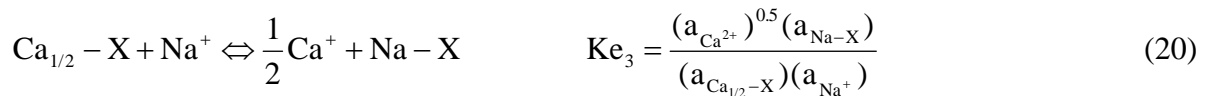
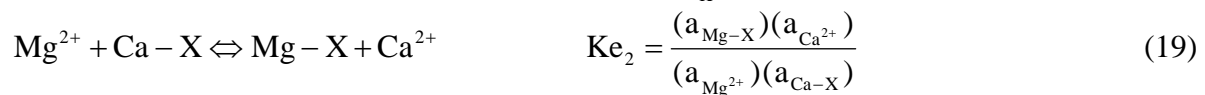
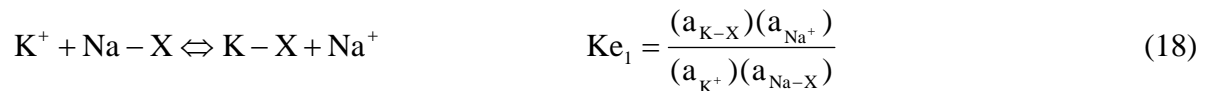
donde z_j es la carga eléctrica de la especie j . Esta ecuación corresponde al balance de equivalentes disueltos.

- 1 ecuación que tiene en cuenta la capacidad de cambio (CEC) del medio poroso que forma el acuífero.

$$CEC = \sum^M z_m \bar{C}_m \quad (17)$$

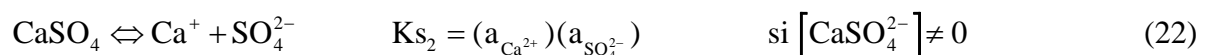
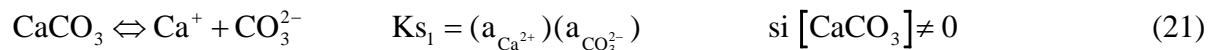
donde z_m mide el número de lugares ocupados por las especies retenidas m .

- 3 ecuaciones linealmente independientes que se extraen de las 6 ecuaciones de equilibrio de intercambio iónico entre las seis posibles parejas de cationes disueltos.



donde a_j representa la actividad de la especie j tanto si se encuentra como fase disuelta o como fase adsorbida (-X): la última ecuación utiliza la convención de Gapon para intercambio heterovalente. En estas ecuaciones se supone que las actividades de las especies adsorbidas son numéricamente iguales a las fracciones equivalentes.

- 2 ecuaciones de los equilibrios de solubilidad correspondientes a los minerales calcita y yeso.



Las constantes de los equilibrio ácido base del sistema $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$, de solubilidad de calcita y yeso, y de estabilidad de los pares iónicos considerados han sido

obtenidas de la bibliografía (Drever, 1988). Las relaciones de equilibrio de intercambio iónico y la capacidad de cambio son las correspondientes al sedimento utilizado y fueron determinadas experimentalmente.

Validación del modelo con datos de otros investigadores

El modelo (Gomis y col., 1996) se ha validado aplicándolo a datos experimentales de la bibliografía obtenidos mediante ensayos de intrusión marina en laboratorio, consistentes en hacer fluir un agua salina (agua de mar diluida 3 veces) a través de una columna rellena de sedimento y en equilibrio con un agua dulce de composición conocida (Appelo y col., 1990). En la Figura 1 se muestran con símbolos los resultados experimentales de estos autores y con líneas discontinuas las concentraciones calculadas también por los mismos autores utilizando un modelo de mezclado de celdas. En líneas continuas se representan los resultados obtenidos con el modelo de Gomis y col. (1996). Se puede observar que el modelo propuesto consiguió predecir en gran medida el comportamiento de todos los iones, incluso la marcada adsorción del magnesio que Appelo y col. no pudieron explicar con su modelo de mezclado de celdas.

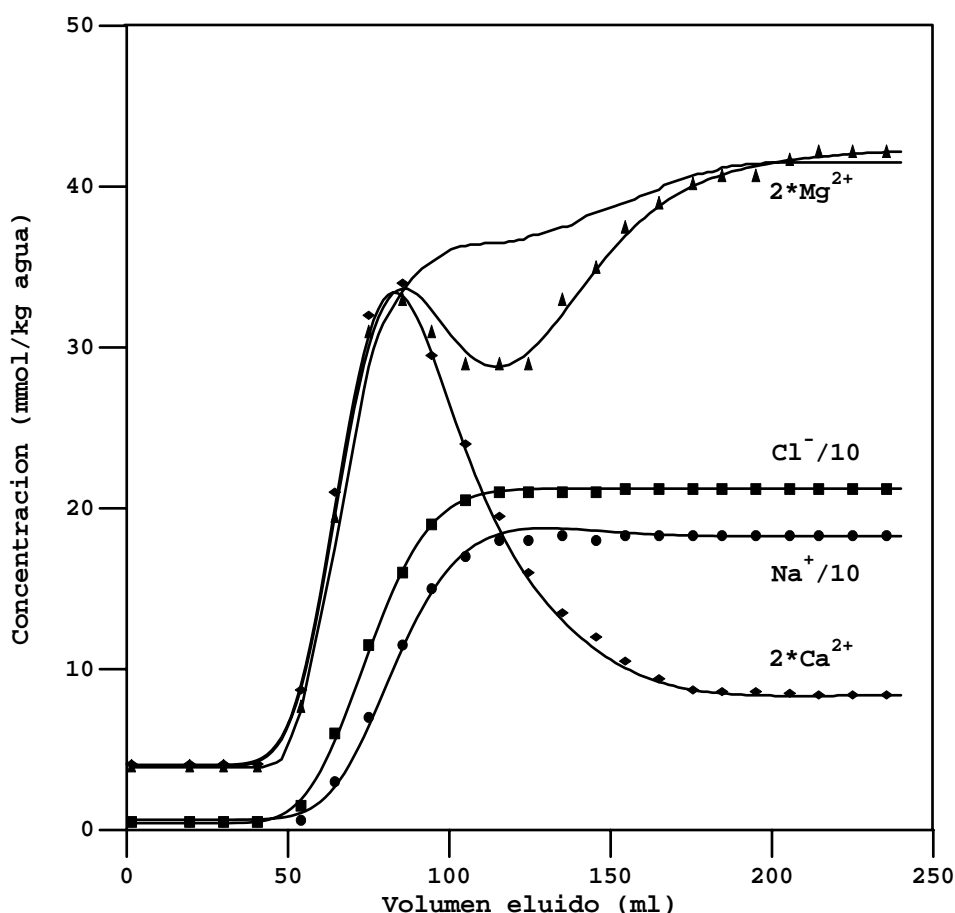


Figura 1. Validación del modelo teórico. Puntos experimentales: resultados obtenidos por Appelo y col (1990) en columna de laboratorio. Líneas discontinuas: concentraciones calculadas por los mismos autores utilizando un modelo de mezclado de celdas. Líneas continuas: resultado de la simulación teórica con el modelo de Gomis y col. (1996).

Aplicación del modelo a resultados obtenidos en columnas de laboratorio

El modelo de transporte hidrogeoquímico fue aplicado también a datos obtenidos experimentalmente en laboratorio (Boluda, 1994). En este caso se utilizó columnas rellenas de sedimento del acuífero Cuaternario de Jávea previamente saturado con un agua dulce cuya composición es la media de los pozos pertenecientes al acuífero Cuaternario de Jávea, cuya concentración en ion cloruro es inferior a 200 mg/L (Blasco, 1988). Todas las características del sedimento y las propiedades de transporte fueron determinadas para cada experimento y utilizadas en la aplicación del modelo. En este caso el agua salina que se introdujo fue agua de mar, lo que complica sustancialmente la forma de operar en los experimentos y la resolución del modelo.

Los resultados experimentales obtenidos en columnas de laboratorio son una buena herramienta para validar modelos, ya que todas las condiciones y características del sistema son conocidas y controladas. Los resultados obtenidos con el modelo se ajustan bastante bien a los resultados experimentales obtenidos en sistemas de flujo unidimensional.

Bibliografía

- Appelo, C.A.J., Willemssen, A., Beekman, H.E. y Griffioen, J., 1990. Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. II Validation of a geochemical model with laboratory experiments. *J. Hydrol.*, 120, 225-250.
- Blasco Alemany, M.P. (1988) Estudio hidroquímico del acuífero del Cuaternario de Jávea (Alicante). Tesis Doctoral. División de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante. 355 pp. Alicante.
- Boluda, N. 1994. Estudio hidrogeoquímico de la intrusión marina. Simulación experimental y desarrollo de un modelo teórico. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. 244 pp.
- Bryant, S.L., Schechter, R.S. y Lake, L.W., 1986. Interactions of precipitation / dissolution waves and ion exchange in flow through permeable media. *AIChE J.*; 32, 5: 751-764.
- Drever, J.I., 1988. The geochemistry of natural waters. 2nd edition. Ed. Prentice Hall. Englewood Cliffs, New Jersey. 437 pp.
- Gomis, V., Boluda, N. and Ruiz, F., 1996. Application of a model for simulating transport of reactive multispecies components to the study of the hydrogeochemistry of salt water intrusions. *J. Cont. Hydrol.*, 22: 67-81.